量子力学第六讲：中心力场与氢原子

刘宁

2026 年 11 月 5 日

上一讲我们建立了力学量算符的数学理论：可观测力学量对应厄米算符，测量可能值由本征值给出，测量概率由态矢量在本征态上的投影决定。我们还引入了狄拉克符号、对易子、厄米性以及不确定性关系。这些内容构成量子力学的一般语言。本讲要把这套语言用到一个具体而重要的问题上：**中心力场与氢原子**。

中心力场之所以重要，首先是因为它足够对称。势能只依赖于到力心的距离 $V = V(r)$，系统在空间转动下具有不变性，因此角动量守恒。正是这种对称性使我们能够把三维问题分离为径向运动和角向运动。其次，氢原子是量子力学中少数可以严格求解的真实三维系统之一。它的能级公式、波函数和简并结构不仅解释了原子光谱，而且为理解元素周期表、化学键和原子物理奠定了基础。

本章我们先介绍动量和角动量的本征函数，然后引入中心力场问题，进而解决氢原子问题。

1 动量算符及其本征态的归一化

在经典力学中，动量 $\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v}$。在量子力学中，我们需要找到相应的算符表示。根据量子力学的基本原理，在坐标表象中，动量算符定义为：

$$\hat{\boldsymbol{p}} = -i\hbar\nabla = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) \tag{1}$$

这个定义可以通过考虑平面波函数来理解。一个动量为 $\boldsymbol{p}$ 的自由粒子应该用平面波描述：

$$\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) = Ae^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \tag{2}$$

对上述波函数作用 $-i\hbar\nabla$：

$$-i\hbar\nabla\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) = -i\hbar\nabla\left(Ae^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}\right) \tag{3}$$

$$= -i\hbar\left(\frac{i\boldsymbol{p}}{\hbar}\right)Ae^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \tag{4}$$

$$= \boldsymbol{p}\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) \tag{5}$$

因此，$-i\hbar\nabla$ 确实是动量算符。动量算符的本征方程为：

$$\hat{\boldsymbol{p}}|\boldsymbol{p}\rangle = \boldsymbol{p}|\boldsymbol{p}\rangle \tag{6}$$

在坐标表象中，这个方程变为：

$$-i\hbar\nabla\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{p}\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) \tag{7}$$

这是一个一阶微分方程，其解为：

$$\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) = Ae^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \tag{8}$$

1.0.1 本征函数与归一化

1. δ 函数归一化（无限空间）

对于无限空间，动量本征函数不能像束缚态那样归一化为 1，而需要采用 δ 函数归一化。归一化条件为：

$$\langle\boldsymbol{p}|\boldsymbol{p}'\rangle = \delta^{(3)}(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}') \tag{9}$$

计算内积：

$$\langle\boldsymbol{p}|\boldsymbol{p}'\rangle = \int \psi^*_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\psi_{\boldsymbol{p}'}(\boldsymbol{r})d^3r \quad = |A|^2\int e^{-i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}e^{i\boldsymbol{p}'\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}d^3r \; = |A|^2\int e^{i(\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p})\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}d^3r \tag{10}$$

利用傅里叶变换公式：

$$\int e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\nabla^3 r = (2\pi)^3\delta^{(3)}(\boldsymbol{k}) \tag{11}$$

令 $\boldsymbol{k} = (\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p})/\hbar$，则：

$$\langle\boldsymbol{p}|\boldsymbol{p}'\rangle = |A|^2(2\pi\hbar)^3\delta^{(3)}(\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p}) = |A|^2(2\pi\hbar)^3\delta^{(3)}(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}') \tag{12}$$

与归一化条件 $\langle\boldsymbol{p}|\boldsymbol{p}'\rangle = \delta^{(3)}(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}')$ 比较，得：

$$|A|^2(2\pi\hbar)^3 = 1 \quad \Rightarrow \quad A = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \tag{13}$$

因此归一化的动量本征函数为：

$$\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}e^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \tag{14}$$

2. 箱归一化（有限空间）

有时为了计算方便，我们假设粒子在边长为 L 的立方体中，并施加周期性边界条件：

$$\psi(x+L,y,z) = \psi(x,y,z)\;\psi(x,y+L,z) \quad = \psi(x,y,z)\;\psi(x,y,z+L) = \psi(x,y,z) \tag{15}$$

对于动量本征函数 $\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) = Ae^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}$，周期性边界条件要求：

$$e^{ip_xL/\hbar} = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{p_xL}{\hbar} = 2\pi n_x \tag{16}$$

$$e^{ip_yL/\hbar} = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{p_yL}{\hbar} = 2\pi n_y \tag{17}$$

$$e^{ip_zL/\hbar} = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{p_zL}{\hbar} = 2\pi n_z \tag{18}$$

其中 $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}$。因此动量量子化为：

$$\boldsymbol{p} = \frac{2\pi\hbar}{L}(n_x, n_y, n_z) \tag{19}$$

归一化条件变为：

$$\int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz|\psi(\boldsymbol{r})|^2 = 1 \tag{20}$$

代入波函数：

$$\int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz|A|^2 = |A|^2L^3 = 1 \ \Rightarrow A \qquad = \frac{1}{L^{3/2}} \tag{21}$$

因此箱归一化的动量本征函数为：

$$\psi_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{L^{3/2}}e^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \tag{22}$$

1.1 角动量算符

1.1.1 角动量算符的定义

在经典力学中，角动量定义为 $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}$。在量子力学中，我们通过对应原理得到角动量算符：

$$\hat{\boldsymbol{L}} = \hat{\boldsymbol{r}} \times \hat{\boldsymbol{p}} = -i\hbar(\boldsymbol{r} \times \nabla) \tag{23}$$

直角坐标系中的分量：

利用叉积公式：

$$\boldsymbol{r} \times \nabla = \begin{vmatrix} \hat{\boldsymbol{x}} & \hat{\boldsymbol{y}} & \hat{\boldsymbol{z}} \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix} \tag{24}$$

展开得：

$$\hat{L}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \tag{25}$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \tag{26}$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{27}$$

球坐标系中的推导：球坐标与直角坐标的关系：

$$x = r\sin\theta\cos\phi \tag{28}$$

$$y = r\sin\theta\sin\phi \tag{29}$$

$$z = r\cos\theta \tag{30}$$

我们需要将角动量算符用球坐标 (r, θ, ϕ) 表示。为此，我们需要直角坐标偏导数与球坐标偏导数的关系。考虑任意函数 $f(x, y, z)$，由链式法则：

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial \phi}\frac{\partial \phi}{\partial x} \tag{31}$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial \phi}\frac{\partial \phi}{\partial y} \tag{32}$$

$$\frac{\partial f}{\partial z} = \frac{\partial f}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial z} + \frac{\partial f}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial z} + \frac{\partial f}{\partial \phi}\frac{\partial \phi}{\partial z} \tag{33}$$

计算各偏导数：

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} = \sin\theta\cos\phi, \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r} = \sin\theta\sin\phi, \quad \frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{r} = \cos\theta \tag{34}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}, \quad \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\cos\theta\sin\phi}{r}, \quad \frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{\sin\theta}{r} \tag{35}$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{\sin\phi}{r\sin\theta}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0 \tag{36}$$

代入 $\hat{L}_z$ 的表达式：

$$\hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{37}$$

$$= -i\hbar\left[x\left(\frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial \phi}\right) - y\left(\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \phi}\right)\right] \tag{38}$$

代入各项：

$$x\frac{\partial r}{\partial y} = r\sin\theta\cos\phi\cdot\sin\theta\sin\phi = r\sin^2\theta\cos\phi\sin\phi \tag{39}$$

$$y\frac{\partial r}{\partial x} = r\sin\theta\sin\phi\cdot\sin\theta\cos\phi = r\sin^2\theta\cos\phi\sin\phi \tag{40}$$

$$x\frac{\partial \theta}{\partial y} = r\sin\theta\cos\phi\cdot\frac{\cos\theta\sin\phi}{r} = \sin\theta\cos\theta\cos\phi\sin\phi \tag{41}$$

$$y\frac{\partial \theta}{\partial x} = r\sin\theta\sin\phi\cdot\frac{\cos\theta\cos\phi}{r} = \sin\theta\cos\theta\cos\phi\sin\phi \tag{42}$$

$$x\frac{\partial \phi}{\partial y} = r\sin\theta\cos\phi\cdot\frac{\cos\phi}{r\sin\theta} = \cos^2\phi \tag{43}$$

$$y\frac{\partial \phi}{\partial x} = r\sin\theta\sin\phi\cdot\left(-\frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\right) = -\sin^2\phi \tag{44}$$

因此：

$$\hat{L}_z = -i\hbar \Bigg[(r\sin^2\theta\cos\phi\sin\phi - r\sin^2\theta\cos\phi\sin\phi)\frac{\partial}{\partial r} + (\sin\theta\cos\theta\cos\phi\sin\phi \tag{45}$$

$$- \sin\theta\cos\theta\cos\phi\sin\phi)\frac{\partial}{\partial\theta} + (\cos^2\phi + \sin^2\phi)\frac{\partial}{\partial\phi}\Bigg] \tag{46}$$

$$= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{47}$$

类似地，可以推导出：

$$\hat{L}_x = i\hbar\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \tag{48}$$

$$\hat{L}_y = i\hbar\left(-\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \tag{49}$$

角动量平方算符：角动量平方算符定义为：

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \tag{50}$$

经过详细计算（这里略去繁琐的代数运算），可以得到：

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \tag{51}$$

1.1.2 角动量算符的对易关系

基本对易关系：计算 $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$：

$$\hat{L}_x\hat{L}_y f = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)\left[-i\hbar\left(z\frac{\partial f}{\partial x} - x\frac{\partial f}{\partial z}\right)\right] \tag{52}$$

$$= -\hbar^2\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)\left(z\frac{\partial f}{\partial x} - x\frac{\partial f}{\partial z}\right) \tag{53}$$

$$= -\hbar^2\left[y\frac{\partial}{\partial z}\left(z\frac{\partial f}{\partial x}\right) - y\frac{\partial}{\partial z}\left(x\frac{\partial f}{\partial z}\right) - z\frac{\partial}{\partial y}\left(z\frac{\partial f}{\partial x}\right) + z\frac{\partial}{\partial y}\left(x\frac{\partial f}{\partial z}\right)\right] \tag{54}$$

逐项计算：

$$y\frac{\partial}{\partial z}\left(z\frac{\partial f}{\partial x}\right) = y\frac{\partial f}{\partial x} + yz\frac{\partial^2 f}{\partial z\partial x} \tag{55}$$

$$y\frac{\partial}{\partial z}\left(x\frac{\partial f}{\partial z}\right) = yx\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \tag{56}$$

$$z\frac{\partial}{\partial y}\left(z\frac{\partial f}{\partial x}\right) = z^2\frac{\partial^2 f}{\partial y\partial x} \tag{57}$$

$$z\frac{\partial}{\partial y}\left(x\frac{\partial f}{\partial z}\right) = zx\frac{\partial^2 f}{\partial y\partial z} \tag{58}$$

因此：

$$\hat{L}_x\hat{L}_y f = -\hbar^2\left[y\frac{\partial f}{\partial x} + yz\frac{\partial^2 f}{\partial z\partial x} - yx\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - z^2\frac{\partial^2 f}{\partial y\partial x} + zx\frac{\partial^2 f}{\partial y\partial z}\right] \tag{59}$$

类似地计算 $\hat{L}_y\hat{L}_x f$：

$$\hat{L}_y\hat{L}_x f = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)\left[-i\hbar\left(y\frac{\partial f}{\partial z} - z\frac{\partial f}{\partial y}\right)\right] \tag{60}$$

$$= -\hbar^2\left[z\frac{\partial}{\partial x}\left(y\frac{\partial f}{\partial z}\right) - z\frac{\partial}{\partial x}\left(z\frac{\partial f}{\partial y}\right) - x\frac{\partial}{\partial z}\left(y\frac{\partial f}{\partial z}\right) + x\frac{\partial}{\partial z}\left(z\frac{\partial f}{\partial y}\right)\right] \tag{61}$$

逐项计算：

$$z\frac{\partial}{\partial x}\left(y\frac{\partial f}{\partial z}\right) = zy\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial z} \tag{62}$$

$$z\frac{\partial}{\partial x}\left(z\frac{\partial f}{\partial y}\right) = z^2\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial y} \tag{63}$$

$$x\frac{\partial}{\partial z}\left(y\frac{\partial f}{\partial z}\right) = xy\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \tag{64}$$

$$x\frac{\partial}{\partial z}\left(z\frac{\partial f}{\partial y}\right) = x\frac{\partial f}{\partial y} + xz\frac{\partial^2 f}{\partial z\partial y} \tag{65}$$

因此：

$$\hat{L}_y\hat{L}_x f = -\hbar^2\left[zy\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial z} - z^2\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial y} - xy\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + x\frac{\partial f}{\partial y} + xz\frac{\partial^2 f}{\partial z\partial y}\right] \tag{66}$$

计算对易子：

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y]f = (\hat{L}_x\hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{L}_x)f \tag{67}$$

$$= -\hbar^2\left[y\frac{\partial f}{\partial x} - x\frac{\partial f}{\partial y} + yz\frac{\partial^2 f}{\partial z\partial x} - yx\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - z^2\frac{\partial^2 f}{\partial y\partial x} + zx\frac{\partial^2 f}{\partial y\partial z}\right. \tag{68}$$

$$\left. - zy\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial z} + z^2\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial y} + xy\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - xz\frac{\partial^2 f}{\partial z\partial y}\right] \tag{69}$$

注意到所有二阶偏导数项相互抵消：

$$yz\frac{\partial^2 f}{\partial z\partial x} - zy\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial z} = 0 \tag{70}$$

$$- yx\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + xy\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} = 0 \tag{71}$$

$$- z^2\frac{\partial^2 f}{\partial y\partial x} + z^2\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial y} = 0 \tag{72}$$

$$zx\frac{\partial^2 f}{\partial y\partial z} - xz\frac{\partial^2 f}{\partial z\partial y} = 0 \tag{73}$$

只剩下一阶导数项：

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y]f = -\hbar^2\left(y\frac{\partial f}{\partial x} - x\frac{\partial f}{\partial y}\right) \tag{74}$$

$$= i\hbar\left[-i\hbar\left(x\frac{\partial f}{\partial y} - y\frac{\partial f}{\partial x}\right)\right] \tag{75}$$

$$= i\hbar\hat{L}_z f \tag{76}$$

因此：

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z \tag{77}$$

类似地可以证明：

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x \tag{78}$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y \tag{79}$$

角动量平方算符的对易关系：计算 $[\hat{L}^2, \hat{L}_z]$：

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = [\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \hat{L}_z] \tag{80}$$

$$= [\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_z] \tag{81}$$

$$= \hat{L}_x[\hat{L}_x, \hat{L}_z] + [\hat{L}_x, \hat{L}_z]\hat{L}_x + \hat{L}_y[\hat{L}_y, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y, \hat{L}_z]\hat{L}_y + 0 \tag{82}$$

利用 $[\hat{L}_x, \hat{L}_z] = -i\hbar\hat{L}_y$ 和 $[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x$：

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = \hat{L}_x(-i\hbar\hat{L}_y) + (-i\hbar\hat{L}_y)\hat{L}_x + \hat{L}_y(i\hbar\hat{L}_x) + (i\hbar\hat{L}_x)\hat{L}_y \tag{83}$$

$$= -i\hbar(\hat{L}_x\hat{L}_y + \hat{L}_y\hat{L}_x) + i\hbar(\hat{L}_y\hat{L}_x + \hat{L}_x\hat{L}_y) = 0 \tag{84}$$

类似地可以证明 $[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = 0$。

表 1: 角动量算符的对易关系总结

算符对	对易关系	物理意义
$\hat{L}_x, \hat{L}_y$	$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$	不同方向的角动量不能同时确定
$\hat{L}^2, \hat{L}_z$	$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$	角动量大小和 z 分量可同时确定
$\hat{L}_i, \hat{x}_j$	$[\hat{L}_i, \hat{x}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{x}_k$	角动量与位置不对易
$\hat{L}_i, \hat{p}_j$	$[\hat{L}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{p}_k$	角动量与动量不对易

1.1.3 角动量算符的本征方程

角动量 z 分量的本征方程：

$$\hat{L}_z Y(\theta, \phi) = \hbar m Y(\theta, \phi) \tag{85}$$

由于 $\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$，方程变为：

$$-i\hbar\frac{\partial Y}{\partial\phi} = \hbar m Y \tag{86}$$

这是一个一阶常微分方程：

$$\frac{\partial Y}{\partial\phi} = imY \tag{87}$$

解为：

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)e^{im\phi} \tag{88}$$

单值性要求：当 $\phi \to \phi + 2\pi$ 时，波函数应该不变：

$$e^{im(\phi+2\pi)} = e^{im\phi} \quad \Rightarrow \quad e^{i2\pi m} = 1 \tag{89}$$

因此 m 必须是整数：$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$

角动量平方的本征方程：

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \phi) = \lambda \hbar^2 Y(\theta, \phi) \tag{90}$$

在球坐标中：

$$-\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] Y = \lambda Y \tag{91}$$

分离变量：设 $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$，代入方程：

$$-\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)\Phi - \frac{1}{\sin^2\theta}\Theta\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = \lambda\Theta\Phi \tag{92}$$

两边乘以 $\sin^2\theta/(\Theta\Phi)$：

$$-\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) - \frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = \lambda\sin^2\theta \tag{93}$$

整理得：

$$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) - \lambda\sin^2\theta \tag{94}$$

左边只是 ϕ 的函数，右边只是 θ 的函数，因此两边必须等于常数。设这个常数为 $-m^2$：

$$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0 \;\; -\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) - \lambda\sin^2\theta \;\; = -m^2 \tag{95}$$

角向部分方程化为：

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta = 0 \tag{96}$$

令 $x = \cos\theta$，则 $d/d\theta = -\sin\theta d/dx$，方程变为：

$$\frac{d}{dx}\left[(1-x^2)\frac{d\Theta}{dx}\right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-x^2}\right)\Theta = 0 \tag{97}$$

这就是连带勒让德方程。当 $\lambda = l(l+1)$，其中 $l = 0, 1, 2, \ldots$，且 $|m| \le l$ 时，方程有物理解（在 $x = \pm 1$ 处有限）。解为连带勒让德多项式：

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{|m|/2}\frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}}P_l(x) \tag{98}$$

其中 $P_l(x)$ 是勒让德多项式。归一化的球谐函数为：

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}}P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\phi} \tag{99}$$

本征值：

$$\hat{L}^2 Y_l^m = \hbar^2 l(l+1)Y_l^m \;\; \hat{L}_z Y_l^m \qquad\qquad = \hbar m Y_l^m \tag{100}$$

2 中心力场问题

2.1 为什么中心力场可以分离变量

有了动量与角动量的语言，现在可以处理中心力场。考虑质量为 μ 的粒子在中心势 $V(r)$ 中运动，哈密顿算符为

$$\hat{H} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu} + V(r), \qquad r = |\boldsymbol{r}|. \tag{101}$$

在球坐标中，拉普拉斯算符为

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}. \tag{102}$$

对比角动量平方算符的结果，可以把拉普拉斯算符写成

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}. \tag{103}$$

因此哈密顿算符分解为

$$\boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r).} \tag{104}$$

这个形式说明：径向部分只含 r，角向部分完全由 $\hat{L}^2$ 描述。由于 $V(r)$ 在空间转动下不变，哈密顿算符与角动量算符对易：

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0, \qquad [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0. \tag{105}$$

从式 (104) 看，$\hat{H}$ 只通过 $\hat{L}^2$ 依赖角度，而 $[\hat{L}^2, \hat{L}^2] = 0$，$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$，所以式 (105) 成立。根据上一讲关于对易算符的结论，$\hat{H}$、$\hat{L}^2$、$\hat{L}_z$ 存在共同本征函数完备系。因此可以设

$$\boxed{\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y_l^m(\theta,\phi),} \tag{106}$$

其中

$$\hat{L}^2 Y_l^m = \hbar^2 l(l+1)Y_l^m, \qquad \hat{L}_z Y_l^m = \hbar m Y_l^m. \tag{107}$$

把式 (106) 代入定态薛定谔方程 $\hat{H}\psi = E\psi$，并利用式 (107)，得到径向方程

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r)\right]R = ER.} \tag{108}$$

角向部分已被球谐函数解决，剩下一个一维径向问题。

2.2 径向方程与有效势

式 (108) 可以进一步化简。令

$$u(r) = rR(r), \tag{109}$$

则 $R = u/r$，

$$\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r} = \frac{u'}{r} - \frac{u}{r^2}, \tag{110}$$

并且

$$r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r} = ru' - u. \tag{111}$$

于是

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) = \frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}(ru' - u) = \frac{1}{r^2}(u' + ru'' - u') = \frac{u''}{r}. \tag{112}$$

代回式 (108)，两边乘以 r，得到

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\right]u = Eu.} \tag{113}$$

这个方程与一维薛定谔方程形式完全相同，只是多了一项离心势

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}. \tag{114}$$

第二项来源于角动量：当 $l \neq 0$ 时，粒子具有角向运动，离心效应把它推离原点。因此即使中心势在原点附近很吸引，角动量不为零的粒子也会感受到一个排斥性势垒。

对于束缚态，波函数必须满足边界条件

$$u(0) = 0, \qquad u(r) \to 0 \quad (r \to \infty). \tag{115}$$

第一个条件保证 $R = u/r$ 在原点附近不发散；第二个条件保证波函数可归一化。这两个边界条件导致能量量子化，与一维束缚态问题完全类似。

3 氢原子

3.1 哈密顿量与约化质量

氢原子由一个质子和一个电子组成。由于质子质量远大于电子质量，通常把质子近似看成固定力心；更精确地，引入约化质量

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}. \tag{116}$$

两体问题化为一个质量为 μ 的粒子在库仑势中的运动。库仑势为

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \tag{117}$$

氢原子的哈密顿算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \tag{118}$$

定态薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right]\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}). \tag{119}$$

由于库仑势是中心势，上一节框架完全适用。设

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\phi), \tag{120}$$

其中 Y_l^m 是球谐函数。径向函数 R_{nl} 满足式 (108)，即

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right]R = ER. \tag{121}$$

3.2 无量纲化径向方程

引入玻尔半径

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \tag{122}$$

和能量尺度

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} = \frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2}. \tag{123}$$

定义无量纲变量

$$\rho = \frac{r}{a}, \qquad \varepsilon = \frac{E}{E_0}. \tag{124}$$

注意

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a}\frac{1}{\rho} = 2E_0\frac{1}{\rho}. \tag{125}$$

把式 (121) 乘以 $2\mu a^2/\hbar^2$，得到

$$\boxed{\frac{1}{\rho^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\left(\rho^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\rho}\right) + \left[\varepsilon + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]R = 0.} \tag{126}$$

束缚态对应 $\varepsilon < 0$。

3.3 渐近行为与试探解

先分析两个极限，以猜出解的主要结构。

(1) $\rho \to \infty$。式 (126) 中 $1/\rho$ 和 $1/\rho^2$ 项可忽略，方程近似为

$$\frac{\mathrm{d}^2R}{\mathrm{d}\rho^2} + \varepsilon R \approx 0. \tag{127}$$

令

$$\varepsilon = -\kappa^2, \qquad \kappa > 0, \tag{128}$$

则

$$\frac{\mathrm{d}^2R}{\mathrm{d}\rho^2} - \kappa^2 R \approx 0, \tag{129}$$

解为 $e^{\pm\kappa\rho}$。可归一化解要求

$$R(\rho) \sim e^{-\kappa\rho}, \qquad \rho \to \infty. \tag{130}$$

（2）$\rho \to 0$。离心项 $-l(l+1)/\rho^2$ 主导，方程近似为

$$\frac{1}{\rho^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\left(\rho^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\rho}\right) - \frac{l(l+1)}{\rho^2}R \approx 0. \tag{131}$$

设 $R \sim \rho^s$，代入得

$$s(s+1) - l(l+1) = 0, \tag{132}$$

即

$$(s-l)(s+l+1) = 0. \tag{133}$$

所以 $s = l$ 或 $s = -(l+1)$。后者在原点发散，舍去，因此

$$R(\rho) \sim \rho^l, \qquad \rho \to 0. \tag{134}$$

综合式 (130) 和式 (134)，设

$$\boxed{R(\rho) = \rho^l e^{-\kappa\rho} v(\rho).} \tag{135}$$

剩下的 $v(\rho)$ 应在两端增长足够慢。

3.4 合流超几何方程与能级量子化

把式 (135) 代入式 (126)。由

$$R = \rho^l e^{-\kappa\rho} v, \tag{136}$$

得到

$$\frac{R'}{R} = \frac{l}{\rho} - \kappa + \frac{v'}{v}. \tag{137}$$

径向方程可写成标准形式

$$R'' + \frac{2}{\rho}R' + \left[\varepsilon + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right] R = 0. \tag{138}$$

将式 (137) 代入，并利用 $\varepsilon = -\kappa^2$，经过代数化简（$(v'/v)^2$ 项消去，$1/\rho^2$ 项系数为零），得到

$$v'' + \left[\frac{2(l+1)}{\rho} - 2\kappa\right] v' + \frac{2[1-\kappa(l+1)]}{\rho} v = 0. \tag{139}$$

两边乘以 ρ：

$$\rho v'' + [2(l+1) - 2\kappa\rho]v' + 2[1-\kappa(l+1)]v = 0. \tag{140}$$

令

$$x = 2\kappa\rho, \tag{141}$$

则

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} = 2\kappa\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}, \qquad \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2} = 4\kappa^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}. \tag{142}$$

代入式 (140)，两边除以 2κ，得到

$$\boxed{x\frac{\mathrm{d}^2v}{\mathrm{d}x^2} + [2(l+1) - x]\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x} + \left[\frac{1}{\kappa} - (l+1)\right]v = 0.} \tag{143}$$

这正是合流超几何方程

$$x\frac{\mathrm{d}^2v}{\mathrm{d}x^2} + (\gamma - x)\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x} - \alpha v = 0, \tag{144}$$

其中

$$\gamma = 2(l+1), \qquad \alpha = l + 1 - \frac{1}{\kappa}. \tag{145}$$

其解为合流超几何函数 $F(\alpha, \gamma; x)$。一般地，$F(\alpha, \gamma; x) \sim e^x$（$x \to \infty$）。若如此，则

$$R \sim \rho^l e^{-\kappa\rho} e^{2\kappa\rho} = \rho^l e^{\kappa\rho}, \tag{146}$$

波函数发散，不能归一化。因此 F 必须截断为多项式，条件是

$$\alpha = -n_r, \qquad n_r = 0, 1, 2, \ldots \tag{147}$$

其中 n_r 称为径向量子数。代入式 (145)：

$$l + 1 - \frac{1}{\kappa} = -n_r, \tag{148}$$

即

$$\frac{1}{\kappa} = n_r + l + 1. \tag{149}$$

定义主量子数

$$n = n_r + l + 1. \tag{150}$$

则

$$n = 1, 2, 3, \ldots, \qquad \kappa = \frac{1}{n}. \tag{151}$$

由 $\varepsilon = -\kappa^2$，得到

$$\varepsilon = -\frac{1}{n^2}. \tag{152}$$

因此氢原子能量本征值为

$$\boxed{E_n = -\frac{E_0}{n^2} = -\frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2 n^2}.} \tag{153}$$

能量只依赖于主量子数 n，不单独依赖于 l 和 m。这种简并来源于库仑势的特殊形式。

3.5 径向波函数与基态

归一化的氢原子径向波函数为

$$R_{nl}(r)=\sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]}}e^{-r/(na)}\left(\frac{2r}{na}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na}\right), \tag{154}$$

其中 $L_q^p(x)$ 是连带拉盖尔多项式。完整波函数为

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)=R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\phi). \tag{155}$$

基态对应 $n=1$，$l=0$，$m=0$。此时

$$R_{10}(r)=\frac{2}{a^{3/2}}e^{-r/a},\qquad Y_0^0(\theta,\phi)=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}. \tag{156}$$

因此基态波函数为

$$\boxed{\psi_{100}(r,\theta,\phi)=\frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}e^{-r/a}.} \tag{157}$$

基态能量为

$$E_1=-\frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2}\approx -13.6\,\mathrm{eV}. \tag{158}$$

基态波函数只依赖于 r，球对称，与 $l=0$ 无离心势、角向分布各向同性一致。

3.6 能级简并度与光谱

由式 (153)，氢原子能量只依赖于 n。对给定 n，

$$l=0,1,2,\ldots,n-1. \tag{159}$$

对每个 l，

$$m=-l,-l+1,\ldots,l, \tag{160}$$

共有 $2l+1$ 个取值。因此能级 E_n 的总简并度（不计自旋）为

$$\boxed{\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=n^2.} \tag{161}$$

例如基态 $n=1$ 非简并；第一激发态 $n=2$ 有 4 重简并，对应 $2s$（$l=0$）和 $2p$（$l=1$，$m=-1,0,1$）。

氢原子能级之间的跃迁解释原子光谱。里德伯公式为

$$\frac{1}{\lambda}=R_\infty\left(\frac{1}{n_f^2}-\frac{1}{n_i^2}\right),\qquad n_i>n_f, \tag{162}$$

其中 R_∞ 是里德伯常数。氢原子的量子力学解不仅给出正确能级公式，而且通过波函数的对称性和节点结构解释了光谱选择定则、化学键形成等基本现象。

4 中心力场方法小结

最后总结中心力场问题的一般方法。对任意中心势 $V(r)$，定态波函数可写成

$$\psi(r,\theta,\phi) = R_l(r)Y_l^m(\theta,\phi), \tag{163}$$

角向部分与具体势能无关，完全由球谐函数描述；径向函数满足

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}r^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\right]u = Eu, \qquad u(r) = rR(r), \tag{164}$$

边界条件为 $u(0) = 0$，束缚态还要求 $u(\infty) = 0$。离心势对 $l \neq 0$ 的态起排斥作用，使波函数在原点附近被压低。能量量子化来自径向边界条件，角动量量子化来自波函数单值性和角向边界条件。中心力场问题的可分离性，本质上是空间转动对称性和角动量守恒的体现。

习题

暂略